

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-107819

(43)公開日 平成 6 年(1994) 4 月19日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 5/18	C F G	9267-4F		
7/00	3 0 1 C	7310-4F		
7/02	C F G B	7310-4F		
// C 0 8 G 73/10	N T F	9285-4J		
C 0 8 L 79:04		9285-4J		

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 6 頁)

(21)出願番号	特願平4-280641	(71)出願人	000004503 ユニチカ株式会社 兵庫県尼崎市東本町 1 丁目50番地
(22)出願日	平成 4 年(1992) 9 月25日	(72)発明者	富岡 功 京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株 式会社中央研究所内
		(72)発明者	古川 幹夫 京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株 式会社中央研究所内
		(72)発明者	越後 良彰 京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株 式会社中央研究所内

(54)【発明の名称】 ポリイミドシートの製造方法

(57)【要約】

【構成】 ポリイミド前駆体と強く溶媒和しない溶媒中でテトラカルボン酸無水物とジアミンを反応させてポリイミド前駆体溶液を調製し、次いで得られた溶液からポリイミド前駆体シートを成形し、このシートをイミド化する。

【効果】 特定の溶媒を使用することによって、1段階でポリイミド前駆体溶液を調製することができるので、透明性に優れたポリイミドシートを容易に製造することができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリイミド前駆体と強く溶媒和しない溶媒中でテトラカルボン酸無水物とジアミンを反応させてポリイミド前駆体溶液を調製し、次いで得られた溶液からポリイミド前駆体シートを成形し、このシートをイミド化することを特徴とするポリイミドシートの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、透明なポリイミドシートを容易に得ることができるポリイミドシートの製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】ポリイミドは、耐熱性、機械的特性、電気的特性、耐候性等に優れており、フィルムや成形体の原料として有用であることが知られている。従来、ポリイミドフィルムは、N、N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ヘキサメチルホスホルアミド、N-メチルカプロラクタム、ジメチルスルホキシド、N-アセチル-2-ピロリドン、N、N-ジメチルアセトアミドのようないわゆる非プロトン系極性溶媒に溶解し、これを基板上に流延し、溶媒を除去して、剥離してフィルム状としたのち加熱又は化学閉環してイミド化することにより製造されていた。

【0003】例えば、4,4'-ジアミノジフェニルエーテルとピロメリット酸二無水物から製造されるポリイミドからは、優れた耐熱性を有する透明なフィルムが得られ、このフィルムは電気絶縁用途などに広く使用されている。しかしポリイミド前駆体と非プロトン系極性溶媒は、強く相互作用しているので、ポリイミド前駆体から非プロトン系極性溶媒を除去することが困難であり、厚さ100 $\mu$ m程度の薄いポリイミドフィルムしか得られず、シート状で透明なものは得ることができなかった。

【0004】一方、ポリイミド粉体を焼結成形して、所望の形状をしたポリイミド成形体を得る方法が知られているが、この方法では不透明なポリイミド成形体しか得ることができなかった。また、工業化学雑誌、71巻、1559頁(1968年)には、特殊な構造を有するポリイミド前駆体を利用した透明のポリイミドシートを製造する方法が開示されている。この方法によれば、厚さ3mm未満程度のポリイミドシートが得られるが、ここで使われるポリイミド前駆体を得るには、3段階もの合成反応が必要であり、ポリイミドシートを得るのに実用的な製造方法とはいえない難しかった。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】このような状況に鑑み、本発明の課題は、透明なポリイミドシートを容易に製造する方法を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、特定の溶媒を使用すると、透明なポリイミドのシートが容易に得られることを見いだし、本発明に到達した。

【0007】すなわち、本発明の要旨は、ポリイミド前駆体と強く溶媒和しない溶媒中でテトラカルボン酸無水物とジアミンを反応させてポリイミド前駆体溶液を調製し、次いで得られた溶液からポリイミド前駆体シートを成形し、このシートをイミド化することを特徴とするポリイミドシートの製造方法である。

【0008】以下本発明について詳細に説明する。本発明においてポリイミドとは、非熱可塑性で耐熱性を有し、かつポリマー鎖の繰返し単位の80モル%以上がポリイミド構造を有する有機ポリマーを言う。また、ポリイミド前駆体とは、加熱または化学的作用により閉環してポリイミドとなる有機ポリマーを言う。ここで、閉環したとは、イミド環構造が得られたことをいう。

【0009】溶媒和が強いとは溶質と溶媒が強く会合(Association)していることを意味し、ポリイミド前駆体溶液において、溶質であるポリイミド前駆体と溶媒との本質的な相互作用(Interaction)を意味する。そして、溶媒和の程度については、例えば、次のような方法で測定した溶媒和指数で判定することができる。すなわち、6重量%のポリイミド前駆体を含有する溶液5000mgを内径86mm、高さ18mmの標準的なガラスシャーレ上に均一に流し込み、室温で風乾し、流動性がなくなった後、10mmHgの減圧下40℃で40時間の条件で溶媒を留去した後のシャーレ上のポリイミド前駆体の重量をAmgとすると、溶媒和指数は次式で表すことができる。

## 【0010】

## 【数1】

$$\text{溶媒和指数} = \frac{A - (0.06 \times 5000)}{(0.06 \times 5000)}$$

【0011】本発明におけるポリイミドシートの厚さとしては、0.3mm未満であってもよいが、従来の方法では得られなかった0.3mm以上を対象とし、好ましくは0.5mm以上であり、より好ましくは1.0mm以上である。本発明において、ポリイミドシートの透明性は、可視光吸収スペクトルを測定することによって、評価することができ、本発明においては、800nmにおける透過率が1%以上のシートを透明シートという。

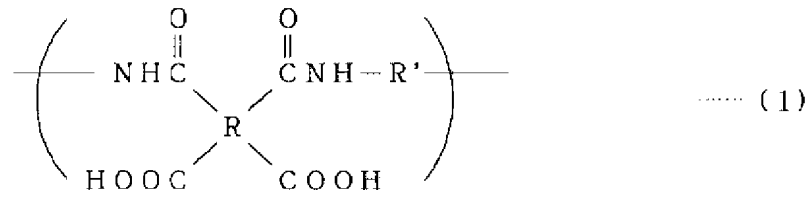
【0012】本発明において、好ましいポリイミド前駆体としては、芳香族系のポリイミド前駆体が挙げられ、特に一般式(1)で表される繰返し単位を有するポリアミド酸のホモポリマー又はコポリマー、又は部分閉環したポリアミド酸のホモポリマー又はコポリマーが好ましい。

## 【0013】

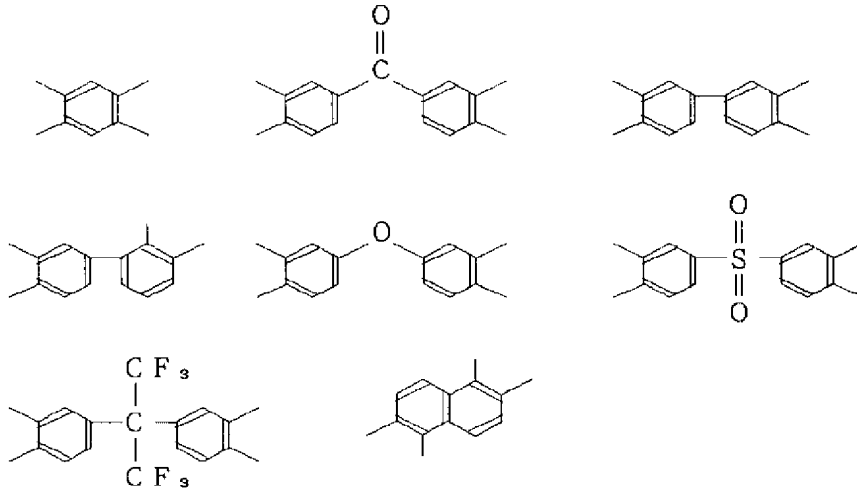
3

4

【化1】



【0014】ここで、Rは少なくとも1つの炭素6員環を含む4価の芳香族残基を示し、4価のうちの2価ずつは対をなし、炭素6員環内の隣接する炭素原子に結合している。Rの具体例としては次のようなものが挙げ\*  
 【0015】  
 【化2】



【0016】特に、Rとしては次のものが好ましい。

【0017】

【化3】



※【0018】また、ここでR'は、1~4個の炭素6員環を持つ2価の芳香族残基を示す。R'の具体例としては次のようなものが挙げられる。

30 【0019】

※ 【化4】



としては、溶媒固有の性質である双極子モーメントが3デバイ以下の溶媒が好ましく用いられる。個々の溶媒は通常ポリイミド前駆体の貧溶媒が好ましく用いられる。

【0024】このような溶媒としては、水溶性エーテル系化合物、水溶性アルコール系化合物、水溶性ケトン系化合物及び水から選ばれる混合溶媒または同一分子内にエーテル基とアルコール性水酸基を有する化合物が好ましく用いられる。

【0025】水溶性エーテル系化合物、水溶性アルコール系化合物、水溶性ケトン系化合物及び水から選ばれる混合溶媒の組み合わせとしては、水溶性エーテル系化合物と水、水溶性エーテル系化合物と水溶性アルコール系化合物、水溶性ケトン系化合物と水との組み合わせが特に好ましい。混合溶媒における溶媒の混合比率としては、水溶性エーテル系化合物と水の場合は96:4~79:21、水溶性エーテル化合物と水溶性アルコール系化合物の場合は90:10~56:44、水溶性ケトン系化合物と水との組み合わせの場合は90:10~40:60（いずれも重量比）が好ましい。

【0026】本発明において使用される水溶性エーテル系化合物としては、テトラヒドロフラン（THF）、ジオキサン、トリオキサン、1,2-ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル等が挙げられる。特に、THFが好ましい。

【0027】水溶性アルコール系化合物としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、tert-ブチルアルコール、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、2-ブテン-1,4-ジオール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、グリセリン、2-エチル-2-(ヒドロキシメチル)-1,3-プロパンジオール、1,2,6-ヘキサントリオール等が挙げられる。特に好ましくは、メタノール、エタノール、エチレングリコールである。また、水溶性ケトン系化合物としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン等が挙げられ、特に、アセトンが好ましい。

【0028】同一分子内にエーテル基とアルコール性水酸基を有する水溶性化合物としては、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-(メトキシメトキシ)エトキシエタノール、2-イソプロポキシエタノール、2-ブトキシエタノール、テトラヒドロフルフリルアルコール、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコール、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、テトラエチレングリコール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-ブ

ロパノール、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等が挙げられる。特に、2-メトキシエタノール、テトラヒドロフルフリルアルコールが好ましい。

【0029】本発明においては、先に述べた溶媒中で、テトラカルボン酸無水物とジアミンを反応させることによって、1段階で容易にポリイミド前駆体溶液を調製することができ、これを必要があればその濃度を調整することにより、ポリイミドシートの製造に使用することができる。ポリイミド前駆体溶液中におけるポリイミド前駆体の濃度は、0.1~60重量%が好ましく、1~25重量%がより好ましく、5~20重量%が更に好ましい。

【0030】本発明において、ポリイミドシートを得るには、例えば、ポリイミド前駆体溶液を、所望の厚さになるように任意の容器に注型し、20~50℃において、残留溶媒量が20~40重量%になるまで乾燥させ、一旦ポリイミド前駆体シートを得、得られたポリイミド前駆体シートを窒素などの不活性ガス雰囲気下で150~300℃で1~150時間加熱処理し、ポリイミドシートに変換する。昇温速度は、室温から徐々に加温していくのが好ましく、例えば、1℃/時間で昇温するのが好ましい。

【0031】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

#### 実施例1

THF/メタノール混合溶媒（重量比80/20）375g中で、ピロメリット酸二無水物21.8gとジアミノジフェニルエーテル20.0gを反応させて、10重量%濃度のポリイミド酸溶液を調製した。この溶液300gを底面がフラットなガラス製容器（底面20×20cm、高さ2cm）に注型し、30℃で50時間静置して乾燥し、平滑で透明なポリイミド酸シート45gを得た。得られたポリイミド酸シートを窒素雰囲気下1℃/時間の昇温速度で30℃から200℃まで加熱し、さらに5℃/時間の昇温速度で加熱し、300℃で2時間加熱処理して、厚さ0.6mmの褐色透明なポリイミドシート（18.5×18.0×0.06cm、26.5g）を得た。このシートの800nmにおける透過率は38%であった。

#### 【0032】実施例2

THF/水混合溶媒（重量比95/5）300g中で、ピロメリット酸二無水物21.8gとジアミノジフェニルエーテル20.0gを反応させて、12重量%濃度のポリイミド酸溶液を調製した。この溶液300gを底面がフラットなガラス製容器（底面20×20cm、高さ

2 cm) に注型し、30℃で50時間静置して乾燥し、ポリアミド酸シート49 gを得た。得られたポリアミド酸シートを窒素雰囲気下1℃/時間の昇温速度で30℃から200℃まで加熱し、さらに5℃/時間の昇温速度で加熱し、300℃で2時間加熱処理して、厚さ0.65 mmの褐色透明なポリイミドシート(18.5×18.0×0.06 cm, 30.2 g)を得た。このシートの800 nmにおける透過率は30%であった。

#### 【0033】実施例3

2-メトキシエタノール375 g中で、ピロメリット酸二無水物21.8 gとジアミノジフェニルエーテル20.0 gを反応させて、10重量%濃度のポリアミド酸溶液を調製した。この溶液300 gを底面がフラットなガラス製容器(底面20×20 cm, 高さ2 cm)に注型し、30℃で50時間静置して乾燥し、ポリアミド酸シート47 gを得た。得られたポリアミド酸シートを窒素雰囲気下1℃/時間の昇温速度で30℃から200℃

まで加熱し、さらに5℃/時間の昇温速度で加熱し、300℃で2時間加熱処理して、厚さ0.6 mmの褐色透明なポリイミドシート(18.5×18.0×0.06 cm, 26.5 g)を得た。このシートの800 nmにおける透過率は35%であった。

#### 【0034】比較例1

実施例1において、THF/メタノール混合溶媒をN-メチル-2-ピロリドンに変更してポリアミド酸溶液を調製し、次に実施例1と同じ条件で注型、乾燥、加熱処理を行ったが、含有溶媒をむらなく除去することが困難であり、均一な厚さのポリイミドシートは得られなかった。

#### 【0035】

【発明の効果】本発明によれば、特定の溶媒を使用することによって、1段階でポリイミド前駆体溶液を調製することができるので、透明性に優れたポリイミドシートを容易に製造することができる。

**PAT-NO:** JP406107819A  
**DOCUMENT-IDENTIFIER:** JP 06107819 A  
**TITLE:** PRODUCTION OF  
POLYIMIDE SHEET  
**PUBN-DATE:** April 19, 1994

**INVENTOR-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
TOMIOKA, ISAO	
FURUKAWA, MIKIO	
ECHIGO, YOSHIAKI	

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
UNITIKA LTD	N/A

**APPL-NO:** JP04280641  
**APPL-DATE:** September 25, 1992

**INT-CL (IPC):** C08J005/18 , C08J007/00 ,  
C08J007/02 , C08G073/10

US-CL-CURRENT: 528/289

**ABSTRACT:**

**PURPOSE:** To prepare a polyimide precursor soln. in one step and thereby facilitate the production of a polyimide sheet excellent in clarity by using a specific solvent.

**CONSTITUTION:** A tetracarboxylic acid dianhydride is reacted with a diamine in a solvent which does not strongly solvate with a polyimide precursor, thus giving a polyimide precursor soln., from which is formed a polyimide precursor sheet, which is imidized to give a polyimide sheet.

**COPYRIGHT:** (C)1994,JPO&Japio